

weathering on the sintering mechanism of various clays was tested by plotting water absorption and linear firing shrinkage as a function of firing temp. to achieve a better understanding of sintering kinetics for improved control of the sintering of ceramic bodies. H.S.

62-05293A **Effects of titanium dioxide on glaze colors.** Kerstan, Walter *Keram. Z.*, 1982, 34 [12] 708-11 (Ger.).—The effects of the chemical composition of the glaze and the effects of firing time were studied. A spectral photometer was used to quantitatively evaluate color differences. The results are summarized and discussed from a practical standpoint. H.S.

62-05294A **Energy saving in production of building ceramics, based on complex energy analysis of processing lines.** Sulyok, Tamas; Wagner, E.; Bacsa, G.; et al. *Ceramurgia*, 1982, 12 [2] 63-4 (Ital.).—Complex investigation and analysis of energy usage in the building ceramics sector of the Hungarian ceramic industry was carried out. Individual production lines were analyzed as well as energy distribution on a larger scale. The study recommended better use of waste heat and reduction of grinding time.

62-05295A **Energy saving in the fine ceramics industry.** Holmes, W. H. *Ceramurgia*, 1982, 12 [2] 55-9, 64 (Ital.).—Tableware, fine, and electrical ceramics sections of the industry in the U.K. have achieved significant economies by use of refractory fiber insulation in intermittent kilns and cars and by waste heat recovery.

62-05296A **Engobe.** Ostermann, Werner R. *Cuadernos I.A.D.I.C. (Instituto Argentino de Investigaciones Cerámicas)* Buenos Aires, 1982, 1 [1] 2-4 (Span.).—In Spain, the use of a montmorillonitic engobe dates from 300 years ago. The common fluxes were Pb compounds and the colorant agents were Mn and Cu salts and oxides, and red ochre, all of which were used without purification. V.R.P.

62-05297A **Fast-fired porcelain—its potential and limitations.** Moertel, Heinrich *CFI, Ceram. Forum Int./Ber. DKG*, 1982, 59 [5-6] 289-98 (Ger./Engl.).—The discussion covers the state-of-the-art technology of fast-firing covering processing factors, firing reactions, batch component reactions, as well as fired body microstructure, properties, and economics. H.S.

62-05298A **Firing interval of ceramic bodies based on cordierite.** Castral, Joao, Jr.; Galhard, Antonio Cezar; Casarini, Jose Roberto *Ceramica (Sao Paulo)*, 1982, 28 [154] 385-92 (Port.).—Several compositions confined to the primary crystallization field of cordierite, from the system $MgO-SiO_2-Al_2O_3$, were tested to define regions where the firing interval extended to a larger temp. difference, which facilitates the industrial process. O.J.W.

62-05299A **Flow properties of concentrated suspensions [for ceramic manufacturing].** Hattori, Kenichi; Izumi, Kaichi *Seramikkusu*, 1983, 18 [2] 103-11 (Japanese).—A theoretical model for flow and plastic properties of suspensions, viscosity, effects of dispersing agents and stirring, flow curves, and hysteresis characteristics are described. T.K.

62-05300A **Hydration of calcium sulfate hemihydrate in the presence of phosphoric acid and calcium oxide: I, Kinetics of hydration.** Beretka, Julius *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1982, 32 [5] 607-13.—Rate of hydration of hemihydrate decreased with addition of 0.1-0.3% phosphoric acid but small amounts of CaO and $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (0.1-0.3%) accelerated the hydration slightly. Addition of CaO and phosphoric acid together ($CaO/P_2O_5 = 1-2$) reduced the rate of hydration and decreased the strengths. V.S.R.

62-05301A **Influence of petrological properties of Karlov Vary [Czechoslovak] raw kaolins on rheological behavior of crushed kaolin mass.** Konta, J. *Silikaty*, 1982, 26 [1] 21-30 (Czech).—The microstructure of separated clay pseudomorphs was studied using SEM. Correlative chemical analysis obtained using EDAX showed differences between the clay mass formed from K feldspar and that produced by alteration of acid plagioclase. Rational exploitation of various petrographic types of kaolin and optimum conditions of their homogenization are the basic requirements of modern dressing processes. B.B.

62-05302A **Interaction between burning out of polyvinylbutyral binder and sintering of alumina ceramics in a reducing atmosphere.** Otsuka, Kanji; Usami, Tamotsu;

Sekibata, Masao *Yogyo Kyokai Shi*, 1981, 89 [6] 309-18 (Japanese).—Firing conditions of 92% Al_2O_3 ceramics with polyvinylbutyral binder in the reducing atm $H_2+N_2+H_2O$ are discussed. Burning out of the binder in the same atm required a temp. of 1000-1200°C. When quick heating was done at 500°/h, the remaining C from the binder was trapped in the ceramics and the ceramic bulk density was lower than that of the preburning-out samples. When the heating rate was <200°/h, high-density ceramics were obtained in the same atm without burning out of the binder. J.L.M.

62-05303A **Low-temperature glazes for red clayware.** Aggarwal, P. S.; Mitra, B. L. *Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.*, 1982, 29 [1] 28.—A fritted glaze melting at 750-800°C, was developed for sanitary ware. R.L.T.

62-05304A **Methods of preparing bodies for the production of oxide and nonoxide ceramics.** Ries, H. B. *Keram. Z.*, 1983, 35 [2] 67-71 (Ger.).—A survey covering grinding, mixing, and pelletization, with 33 refs. H.S.

62-05305A **New developments in silicone pad printing for tableware.** Fuller, W. *Br. Ceram. Rev.*, 1981, [No. 48] pp. 21-5. E.K.P.

62-05306A **Organic materials for ceramic molding processes.** Saito, Katsuyoshi *Seramikkusu*, 1983, 18 [2] 93-102 (Japanese).—Binders, wetting agents, lubricants, plasticizers, surface-active agents, dispersants, etc., for pressing, rubber pressing, slip casting, injection casting, taping, extrusion, etc., are described, together with forming machines. T.K.

62-05307A **Pigments for pottery.** Otsuka, Atsushi *Seramikkusu*, 1983, 18 [5] 377-84 (Japanese).—Traditional and new pigments are described and classified from the viewpoints of crystal chemistry and crystallography. Thermal and chemical stability of pigments in solid solution are discussed. Examples of practical application techniques are given. T.K.

62-05308A **Reactions between body and glaze.** Kerstan, Walter *Keram. Z.*, 1982, 34 [10] 584-6, 588 (Ger.).—The occasional discrepancy between thermal expansion measurements and actual glaze behavior of basic and high-Pb glazes after firing is investigated. Pb silicate reacts with the body forming a gradient in the thermal expansion behavior during heating. Additives to the glaze, such as $ZrSiO_4$, reduce both viscosity and tendency to form a gradient. H.S.

62-05309A **Recent developments in tableware decoration techniques.** Ueda, Eizo *Seramikkusu*, 1983, 18 [5] 385-91 (Japanese).—Screen printing and decalcomania printing are applied not only to coloring and painting but also to engraving/texturing-modifying processes involving HF and sand blasting, to relief transfer, and perma-color transfer. Gold painting techniques are also improved using perma- and sink-in gold coloring and TiN coloring. Transfer printing using silicone rubber pad and rolled films are described. T.K.

62-05310A **Recent firing techniques in the European pottery industry.** Wakamatsu, Mitsuru *Seramikkusu*, 1983, 18 [5] 362-71 (Japanese).—Fibrous thermal insulating material, upward ejection high-speed burner, burner with recuperator, application of microcomputers, and kiln construction by module combination improve productivity, thermal efficiency, and production flexibility. T.K.

62-05311A **Recovery and reuse of working scraps in a vitreous china sanitary ware plant.** Biadigo, M.; Settonce, M.; Sica, S.; et al. *Ceramurgia*, 1982, 12 [5] 206-13 (Ital.).—The article discusses equipment for mfg. 500 000 pieces/yr of vitreous-china sanitary ware. The equipment is mechanized in the following phases: (1) preparation of slips and glazes; (2) distribution of slips and glazes; (3) casting; (4) drying; (5) glazing; (6) movement of kiln cars; and (7) firing. Consumption of raw materials is above the normal rates because of the high rate of mechanization in the raw phase. The technologies developed and the recovery equipment allow total reuse of scraps and rejects. Systems, techniques, recovery equipment and their influence on the production costs are discussed.

62-05312A **Reduction glazes.** Mosch, V. *Keram. Z.*, 1982, 34 [10] 581-4 (Ger.).—Experience with glaze mixtures fired under reducing conditions, for which color and surface finish result from reaction between the body and the glaze, is described. In addition, experience with reduction salt glazes is reported. H.S.

セラミック成形用の有機材料

斎藤 勝義

1. 緒 言

近年セラミック粉体の進歩はめざましく、エンジニアリングセラミックスと呼ばれる炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンなどと、エレクトロニクセラミックスと呼ばれるフェライト、チタン酸バリウム、アルミナなどがある。このような粉体から製品を製造するには、粉体調合→成形→焼結の工程を取るもので、どの工程も重要であり、工程に欠点があつては完全な製品を作ることはできない。特に成形工程において粉体に種々の機能を与えて成形性能を向上させ、優れた製品を製造するために多種多様の有機材料が利用されている。有機材料が適正使用されているかどうかは、製品の歩留まり、コスト、性能に影響する。現在工業的に利用されているセラミック成形法と使用される有機材料の関係について述べることにする。

2. 有機材料の機能分類

- ①結合剤(バインダーと一般に呼ばれている)…グリーン成形体の強度保持、成形性を与える。
- ②解こう剤(分散剤とも呼ばれている)…pH、粒子表面の電荷のコントロールをし、1次粒子に分散させる。
- ③湿潤剤…表面張力を低下させてぬれ性を改良させる。

Katuyoshi SAITO (The Kyoto Municipal Research Institute for Industry): Organic Materials for Ceramic Molding Process

④潤滑剤(滑剤とも呼ぶ)…離型性と粒子間のすべりを良好にし成形性を向上させる。

⑤可塑剤…レオロジー性の付与と可塑性・柔軟性を与える。

⑥保護コロイド剤…微粒子の安定性を与える。成形性を向上させる。

⑦保水剤…加圧力の間の水などが絞り出るのを防止する。

⑧静電気防止剤…電荷の調整、火気・爆発防止。

⑨消泡剤…水・粉体系での泡の発生を防止する。

⑩殺菌剤…泥漿のねかし時に発生する菌を防止し安定化させる。

⑪キレート及び隠し剤…妨害イオンを防ぎ不活性化させる。

⑫発泡剤…多孔性のものを作る時に入れる。

⑬界面活性剤…解こう・分散・消泡・潤滑剤的な作用をする。

実際の製造工程では少なくとも3種類以上のものが使用され、添加順序、添加量、組み合わせが成形性能に影響を与えるために各社ともに技術ノウハウになっている。このように有機材料の選択が重要であるが、今まで粉体-水系及び粉体-バインダー類の溶融系での有機材料の挙動などはわかっていないし、基本的な選択基準も確立されていない。今後は基礎的研究から体系づけることが望まれている。

3. 顆粒を用いる成形^{1)~3)}と有機材料

3.1 プレス成形

粉体原料をボールミル中で水と薬剤により粉碎・混合し、粒度管理を行い、更にバインダー類を添加して泥漿を作り、図1に示すようなスプレードライヤー装置によって顆粒を作り、基本的には図2に示すような自動プレスで成形される。

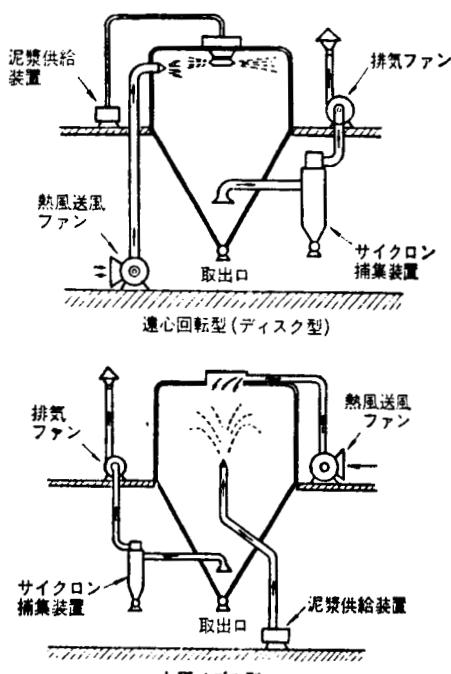


図1 スプレードライヤー方式

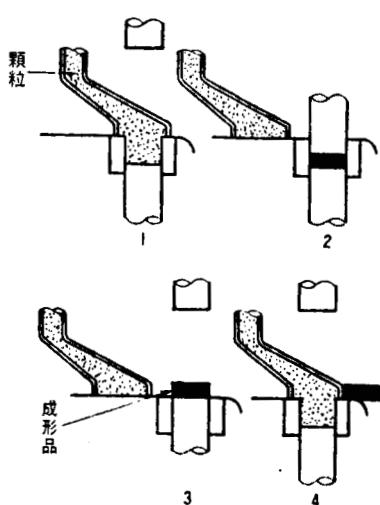


図2 自動乾式プレス成形の基本的方法

顆粒を作るために利用されている有機材料は、粉体-水系の粉碎・混合に解こう剤としてポリカルボン酸 NH₄ 塩（デモール P）、ポリアクリル酸オリゴマー（C-24, KG-115 F）、及びその NH₄ 塩（A-30 SL, KG-115, A-6114）が一般的で、添加量は 0.4~0.7% であり、潤滑剤として n-ブチルアルコールのようなアルコール類か非イオン又はアニオン界面活性剤を 0.05~0.2% 入れる。

バインダーは主として PVA（ポリビニルアルコール）、MC（メチルセルロース）、PEG（ポリエチレングリコール）、PEO（ポリエチレンオキサイド）、ポリメタクリル酸エステル、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の NH₄ 塩などで 2~3 種類を組み合わせることがある。

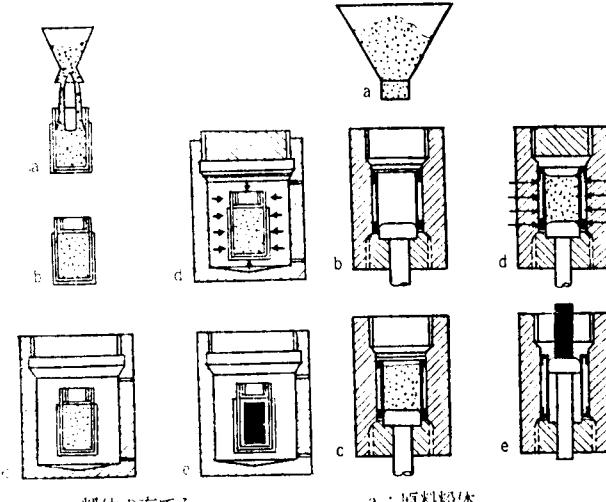
潤滑剤にはワックス、ステアリン及びその塩のエマルジョンを、可塑剤としてグリセリン、グライコール類、ペトリオールを使う。時としてフタル酸エステル、植物油、鉱物油を入れることもある。合計の添加量は 1.5~6.0% の範囲である。泥漿に泡が立つ時は消泡剤としてポリアルキレン誘導体、ポリエーテル系誘導体、非イオン界面活性剤を 0.05~0.2% くらい添加する。プレス成形の製造工程中に要求される諸条件を要約すると表1のようになる。

表1、セラミックの乾式加圧成形に用いる有機材料の必要条件

| 工 程 | 必 要 条 件 |
|---|---|
| ・スラリー（泥漿）の調整 | <ul style="list-style-type: none"> (1)スラリーの安定性があること。 (2)スラリーの粘度は 1 ポイズ以上でダイラタンシーを示さないこと。 (3)起泡性が小さいか、ないこと。 |
| ・スプレードライヤーで顆粒（造粒） | <ul style="list-style-type: none"> (1)顆粒は球状であること。 (2)顆粒のかさ比重は 1.0 前後のこと。 (3)バインダーは結合力のあること。 (4)顆粒はブロッキングしないこと。 |
| ・加圧により成形（1t/cm ² 以下、できれば低圧がよい） | <ul style="list-style-type: none"> (1)顆粒が加圧時につぶれやすいこと。 (2)解圧時に成形品は変形しないこと。 (3)離型性がよく、400~600 回連続可能のこと。なお無離型剤が望ましい。 (4)成形品の生強度があること。 (5)成形品にフレキシビリティを有すること。 |
| ・熱分解及び焼成 | <ul style="list-style-type: none"> (1)有機材料は熱分解しやすく、温度はできるだけ低温であること。 (2)灰分は少ないか、ないこと。 (3)熱分解ガスは有毒でなく、アルカリ、酸性で炉材をいためないこと。 |
| 成形不良の時に再溶解して、再生利用ができる。 | |

3.2 アイソスタティック成形^{13)~15)}(ラバープレス成形)

成形方式は図3に示すように湿式と乾式があり、製品によって使い分ける。プレス成形と異なる点は、天然ゴム、ネオプレン、ウレタンゴム、プラスチックの型を使用する点であり、点火栓碍子（プラグ）は図3の乾式方法で連続製造されている。



（1）湿式法アイソスチク成形　（2）乾式法アイソスチク成形

図3 アイススタティック成形(ラバープレス成形)

本法に使用する顆粒は基本的に前述のプレス用と同じであるが、含有する有機材料はプレス用より減少させて 1.0~1.5% 以下で、水分も 0.5% くらいが適当と言われている。アルミナ (AL-160 SG) に PVA を 1.0%, C-24 を 0.4%, 消泡剤にフォーマスター P を 0.1% 入れ、10~15 ポイズの混漿を作り、ディスク式スプレードライヤー装置で 80~120 μm の粒径で水分 0.4% の顆粒を 70% の收率で作り、ラバープレス成形して良好な結果であった¹²。

4. 泥漿を用いる成形と有機材料

4.1 鑄込み成形⁵⁾

本成形法はセラミックスのみでなく金属でも適當な粒度分布、すなわち 図 4 のようなアンドレアゼンによる最密充てんを取る連続系粒度分布である粒子径 x 以下の含有量 P とすると D を存在最大粒子径とした場合 $P = (x/D)^m$ となり、 m は $1/2 \sim 1/3$ の範囲の粉体と解こう剤、パインダー、保護コロイド剤などを上手に組み合わせることで比較的大型な複雑形状のも

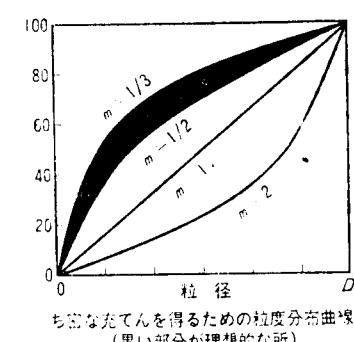
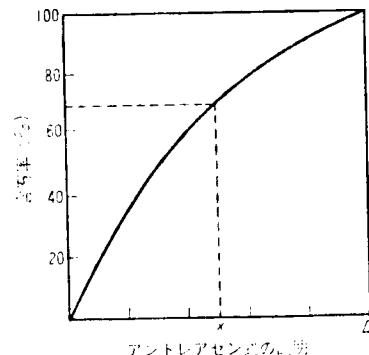


図 4 も離れてんのための粒度分布

のが製造できる。基本的な工程を図5に示す。ただし金属類、 CaO 、 MgO のような水と反応

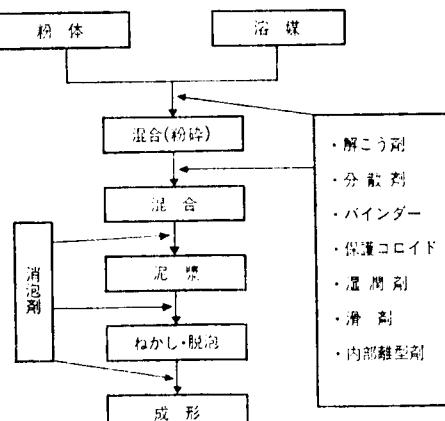


図 5 錫込み成形の工程

するものは石油エーテル、酢酸ブチル、トルエン、トリハロメタン、グリセリン、グライコール類を溶媒とする。

本法の重要な有機材料は解こう剤であり、代表的なものは、①CMC Na 塩、②CMC NH₄ 塩、③ポリアクリル酸ソーダ、④アルギン酸ソーダ、⑤ポリカルボン酸型アニオン系界面活性剤、⑥縮合ナフタレン・スルホン酸ソーダ、⑦アクリル酸（又はメタクリル酸）オリゴマー及びその NH₄ 塩、⑧ギ酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、L-アスコルビン酸（ビタミン C）、⑨グルタミン酸ソーダ、⑩ワックスエマルジョン、⑪イソブチレン又はステレンと無水マレイン酸共重合体の NH₄ 塩、⑫ジイソブチレンとマレイ

表 2 アルミナ (A-32) の高分子電解質による鉄込み成形^①

| 解こう剤種類 | AS* | A* | KG* | KG† | C-24† |
|-------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 特性 | 6114 | 30 SL | 115 | 115 F | |
| ② 泥漿 特性 | 1時間後の粘度 (Pa·s) | 0.77 | 0.44 | 0.48 | 0.28 |
| | 1日エイジング後粘度 (Pa·s) | 0.27 | 0.32 | 0.30 | 0.22 |
| | 1日エイジング後 の pH | 9 | 9 | 8.6 | 6 |
| ③ 成 形 性 能 | 曲げ強さ (MN/m ²) | 2.20 | 4.00 | 2.90 | 3.92 |
| | 密度 (g/cm ³) | 1.98 | 2.08 | 2.09 | 2.21 |
| ④ 吸水率 ⑤ 焼結 性 能 | 吸水率 (%) | 0.57 | 0.44 | 0.31 | 0.35 |
| | 収縮率 (%) | 17.85 | 17.10 | 17.82 | 16.03 |
| ⑥ 成 形 性 能 | 曲げ強度 (MN/m ²) | 232 | 266 | 314 | 240 |
| | 密度 (g/cm ³) | 2.36 | 2.25 | 3.92 | 3.45 |

①配合割合: AL 32, 100 部, 水 40 部, 解こう剤 0.53 部, 可溶性デンプン 0.44 部。

②泥漿はジェットミキサーで作成。

③泥漿を 1 日エイジングした後に 12 mm² × 120 mm 丸棒成形, 成形時間 30~60 分間。

④1620°C で焼結。

* アクリル系オリゴマーのアンモニウム塩。

† アクリル系オリゴマー（フリー酸の型）。

ン酸共重合体の NH₄ 塩などである。アクリル酸オリゴマーを使ったアルミナの鉄込み成形の結果を表 2 に示す^①。またアクリル酸オリゴマーによる中性鉄込み成形の結果を表 3 に示す^②。

今まで、液体媒体中への粉体の解こうに関する理論的研究はあるが、科学的理理解に基づく選択理論はない。実際の鉄込み成形での粉体-水系における解こう・分散・結合・保護コロイド剤の相互作用があり、個々の薬剤の機能が十分でない時がある。どのような薬剤を、どの順番で、どの組み合わせにするか、また泥漿粘性が最低の所か、若干高い所で鉄込みするかなどがポイントである。

4.2 テープ成形^{③~⑩} (ドクターブレード法)

本成形法の工程を図 6 に示す。粉体に溶剤か水を加えて、解こう、結合、可塑、湿润、消泡剤などを添加して混合し均質な泥漿を作り、ドクターブレード装置によって厚み 0.03~1.2 mm の範囲のテープを作る。国内では溶剤系（バインダーは PVB 又はアクリル系）は三十数社、水系（バインダーは MC, PVA でエレクトロニクス関係）は十数社が製造している。国内の溶剤系の基本的な配合は表 4 に示すようなものである。外国での配合は表 5 に示す。近年 PVB (ポリビニルブチラール) に代わってメタクリル酸エステル共重体（例えはメタクリル酸エチルとアクリル酸メチル=72:28、アクリル酸ブチルとメタクリル酸イソブチルとアクリル酸=50~70:25~48:2~5、メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとメタクリル酸シクロヘキシル=10~15:60~65:20~25、メ

表 3 アクリル系オリゴマー解こう剤による鉄込み成形

| 粉 体 | 水 | 解 こ う 剤 (アクリル① 系オリゴマー 酸型) | バインダー 兼保護コロ イド剤② (PVA) | 消 泡 剤 | 泥漿特性③ | グリーン成形体特性④ | | 焼結体特性⑤ | |
|-----------|-----|---|---------------------------------|-------------|-------|------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | | | | | | pH | 粘 度 (Pa·s) | 密 度 (g/cm ³) | 曲げ強さ (MN/m ²) |
| AL-160 SG | 100 | 35 | 0.40 | 0.15 | 0.1 | 7.5 | 0.19 | 2.36 | 2.25 |
| | | | | | | | | 3.92 | 345 |
| | | | | | | | | 16.3 | |

① C-24 (日本化薬社)

② PVA-205 (クラレ社) 又は PVP K-90

③ ANTICS AY-55 (丸善薬品工業社) ポリアルキレン誘導体。

④ 泥漿はボールミルで 16 時間で作り、24 時間エイジングしたのち、成形する。

⑤ 10×10×120 mm の角柱で成形時間 30~60 分間。

⑥ 1600°C, 1 時間保持。

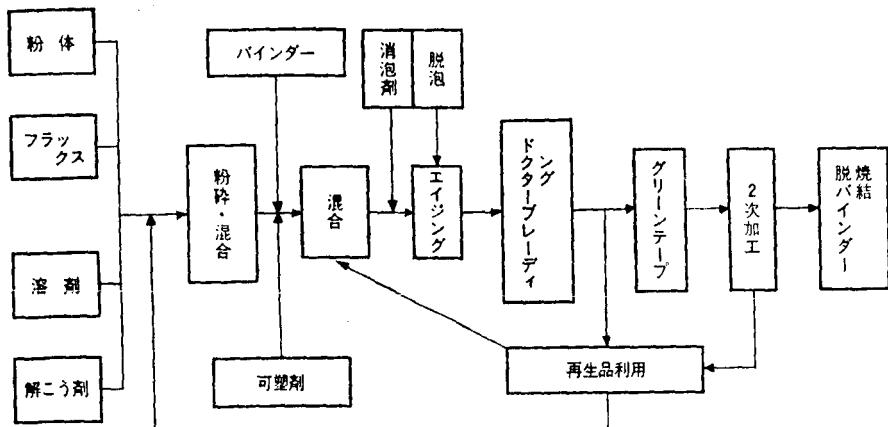


図 6 ドクターブレード法の工程略図

表 4 グリーンテープ用泥漿調合例

| 粉 体 Al_2O_3 | 粉 体 フランクス | バインダー (ポリビニル) (ブチラール) | 可 塑 剤 (フタル酸) (エスチル [*]) | 解 こ う 剤 (グリセリルモノ オレート) | 溶 剤 (ケトン、炭化水素、 アルコール類) |
|-----------------------------------|--|-----------------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| 90~96% 100 部 | 10~4% 部 | 6~10 部 | 4~8 部 | 0.1~0.5 部 | 50 部 |
| 92.4% | { MgO 1.9% SiO ₂ 5.7%} | 8 | 4 | 0.1 | 49 |
| 92.0% | { MgO 1.25% SiO ₂ 5.4% Ca 1.35%} | 10 | 4 | 0.3 | 48 |

* 一般にはジブチルフタレート (D.B.P.) であるが、特にベンジルブチルフタレート (B.B.P.) を用いる時もある。

表 5 非水系ドクターブレード法の調合

| 工程 | 材 料 | 機 能 (作用) | 添加量 (g) |
|---|--|--|------------|
| 第1段階 24時間ミ ルで混合 | アルミナ粉末 原材料 酸化マグネシウム グレイン メンヘンデン魚油① 解こう剤 トリクロロエチレン 溶剤 エチルアルコール 溶剤 | 3000.0 7.5 55.0 1170.0 450.0 | |
| 第2段階 上記の混 合に添加 | ポリビニルブチラール② 結合剤 ポリエチレングリコール③ 可塑剤 オクチルフタレート 可塑剤 | 120.0 128.0 108.0 | |
| ① にしんを煮沸又は圧縮して得られる油 (トリオレイン酸グリセリンでもよい) | | | |
| ② モンサント社 (分子量約 32000) | | | |
| ③ # 2000 | | | |

タクリル酸ブチル=100) がトルエン/酢酸エチル又はメチルエチルケトン溶媒に溶かしたもののが使用されている。

水系ドクターブレード法はエレクトロニクセラミックス、すなわち誘電体、圧電体などでは既に PVA、MC にグリセリン、グライコール類の可塑剤を添加して行われている。しかしアルミナでは今後も期待されているものである。

表 6 水系ドクターブレード法の試験的な調合

| 工 程 | 材 料 | 機 能 | 添加量 (g) |
|----------------------------|---------------------|--------|------------|
| 蒸留水 | 溶 剤 | 465.0 | |
| 酸化マグネシウム | グレイン 成長抑制剤 | 3.8 | |
| ポリエチレングリコール① | 可塑剤 | 120.0 | |
| 前もって混合 | ブチルベンジルフタレート | 可塑剤 | 88.0 |
| | 非イオンオクチルフェノキシエタノール② | 潤滑剤 | 5.0 |
| | アリルスルボン酸③ | 解こう剤 | 70.0 |
| 上記材料を添 加して24時間 ボールミル | アルミナ粉末 | 原 料 | 1900.0 |
| 右材料を添加 して1/2時間 ボールミル | アクリル樹脂系エマル ジョン④ | 結合剤 | 200.0 |
| 右材料を添加 して3分間ボ ールミル | ワックス系エマルジョン⑤ | 消泡剤 | 2.0 |

① # 2000

② ロームアンドハース社: X 405

③ ロームアンドハース社: ナモール 731

④ ロームアンドハース社: ロープレックス AC 23

⑤ ノブコ NXZ

水系の調合例を表 6 に示す。溶剤系→水系に代える理由は幾つかあるが、

- ①バインダー、溶媒のコストダウン、
- ②溶剤による火気、臭、回収が不要である、
- ③テープの厚みが1mm以上のものが期待できる、

④PVBより熱分解性がはるかに良好である、等である。

しかし、下記のような技術的な問題点もある。

①水-粉体-バインダー系での起泡が溶剤系に比較してはるかに多く、いかに消泡するか、消泡剤を用いるか、機械的な減圧脱泡にするか、検討されている。

②水系用の可塑剤の選択である。一般に水系可塑剤は吸湿性があり、水を若干含有することで可塑化効果が出るものである。ゆえに吸湿性の少ない又はない内部可塑化バインダーの開発も必要である。

③テープの乾燥をどうするか。水は溶剤に比

べて蒸発しにくいので、外部加熱のみでなく内部加熱（マイクロ波・高周波加熱）の併用も考えられる。特にテープが厚くなれば、なるほど難しい点である。

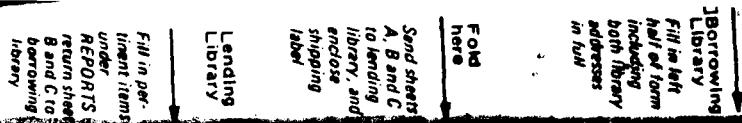
④テープの引張強度-伸びの関係が従来のPVB-フタル酸エステル可塑剤系に比べて劣らないかどうか。

⑤テープ上のメタライズ印刷ができるかどうか、またラミネーション（加熱プレスによる一体化）が容易にできるかどうか。

現在の水系バインダーはメタクリル酸エステル共重合体のNH₂塩、水性ウレタン¹¹⁾、エチレン-有機酸共重合体のNH₂塩¹²⁾、PVA、MC、セルロース系¹³⁾、で完全な水溶液か、イソプロピルアルコールを5~30%含有するエマルジョンか、完全なエマルジョン、ラテックス型のものである。過去から現在までの溶剤系又は水系

表7 ドクターブレード法に用いられる有機材料

| 溶媒 | 媒結合剤 | 可塑剤 | 解こう剤 | 湿润剤 | |
|--|--|---|--|---|--|
| 非水系 | アセトン エチルアルコール ベンゼン ブロムクロロメタン ブタノール ジアセトン エタノール プロピルアルコール メチルイソブチルケ トン トルエン トリクロロエチレン キシレン | セルロースアセテートブチレー ト ニトロセルロース 石油レジン ポリエチレン ポリアクリル酸エステル ポリメチルメタクリレート ポリビニルアルコール ポリビニルブチラール 塩化ビニル ポリメタクリル酸エステル エチルセルロース アビエチン酸レジン | ブチルベンジルフタレ ジブチルフタレート ブチルステアレート ジメチルフタレート メチルアジテート フタル酸エステルの 混合物 ボリエチレングリコ ルの誘導体 トリクロゾルフォス フェート | 脂肪酸（グリセ リントリオレ ート） 天然魚油 合成界面活 性剤 ベンゼンスルフ オノ酸メンヘ ンデン魚油 イワシ油 オレイン酸 メチル オクタジエン | アルキルアリルボリ ー ル ポリエチレングリコ ールのエチルニ テル エチルフェニルグリ コール ボリオキシエチレン エステル モノオレイン酸グリ セリン トリオレイン酸グリ セリン アルコール類 |
| 水系 (消泡剤としてワッ クス系、シリコン系、 非イオン界面活性 剤、アルコール類を 用いることあり) | アクリル系ポリマー アクリル系ポリマーのエマル ジョン エチレンオキサイドポリマー ヒドロキシルエチルセルロース メチルセルロース ポリビニルアルコール イソシアネート ワックス系滑剤 水性ウレタン、メタクリル酸共 重合体の塩、ワックスエマル ジョン エチレン-酢ビ共重合体のエマ ルジョン | ブチルベンジルフタレ ジブチルフタレート エチルトルエンスルフ アミド グリセリン ポリアルキルグリコ ル トリエチレングリコ ル トリ-N-ブチルフォス フェート ペトリオール ポリオール | リン酸塩 リン酸錯塩 アリルスル フォン酸 天然のナト リウム塩 アクリル系 オリゴマ ー ペトリオール ポリオール | 非イオン型オクチル フェノキシエタノ ール アルコール類 非イオン型界面活性 剤 | |



ドクターブレード法に用いられた有機材料を集約したものを表7に示す。

5. 可塑性を用いる成形

5.1 押し出し成形¹⁴⁾

本法の原理は図7に示すような2段スクリュー式押し出し機を用い真空又は減圧で内部の気泡を取り除いて押し出す。技術的には口金(ダイス)設計と粉体の粒度分布とバインダー類の選択にある。一般にトラガントゴム、MC、

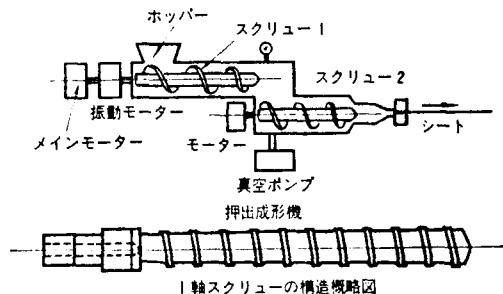


図7 押し出し成形機

PVAのような低濃度水溶液で高粘性を示すバインダーが主となり、可塑剤、滑剤及び必要に応じ潤滑剤を加えたもので十分に目的を達せられる。基本的には、粉体(比重約4とする)100部に水33部(ただしn-ブチルアルコールを2~3部入れる)とMC5.0部とワックスエマルジョン(固型分40%)1.0部とステアリン酸エマルジョン(固型分20%)1.0部である。

工業的な例として、水78部(n-ブチルアルコール2~8部を水と置換)、MC(SM-400又はM-400グレード)12部、ワックスエマルジョン(40%濃度、マクセロンA又はM)7部、ステアリン酸エマルジョン(20%濃度、セロゾール#920)3部、グリセリン又はペトリオール3~3.5部を混合機(ニーダー)で十分混合して均一とする。次に粉体(アルミナの場合)70~75部と混合、バインダー25~30部をニーダーに入れ均一混合した後に押し出し成形する。アルミナ(AL-160 SG)で実際に20mmφ棒が焼結密度3.86以上で曲げ強度が30kg/

mm²以上が得られた¹⁵⁾。粉体-水系で押し出しが困難な粉体は種々のワックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸ビニル樹脂と適当な可塑剤と滑剤を用いて加熱混合し、熱間で押し出す場合もある。この時はバインダー類が10%以上含有するので、成形後に比較的長時間を掛けた脱バインダー工程を必要とする。

5.2 射出成形^{15)~18)}

本法の工程を図8に示す。複雑な形状でも寸法精度よく作れ、工程数も少なく、量産性が

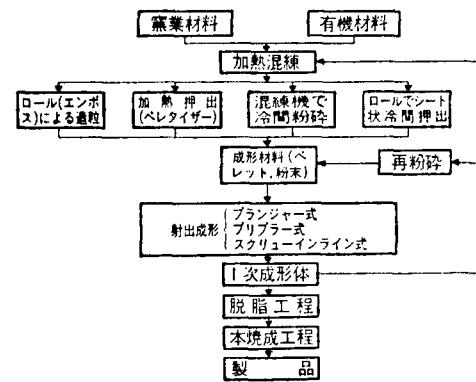


図8 射出成形法の工程

あり、自動化も可能で均質なものが得られる利点に注目されている。反面、有機材料の含有量が多いので脱バインダー工程が長い(96時間以上)とか、金型設計が難しいなどの問題点はある。本成形法によって作られた製品を図9、10、11に示す。過去から現在までに特許に見られるバインダー類を表8に示す。

バインダー類を選択するには次の事項を考える。

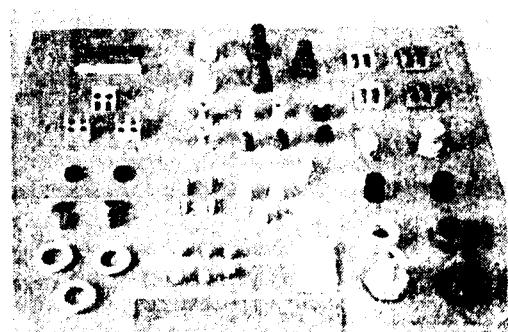


図9 射出成形による製品

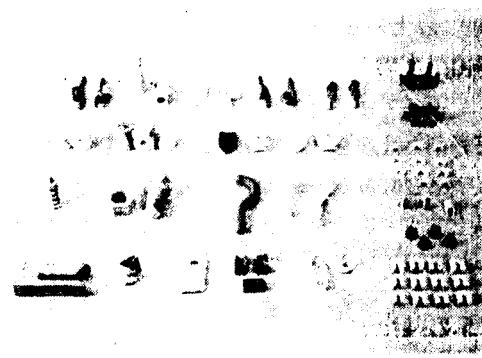


図 10 射出成形による製品

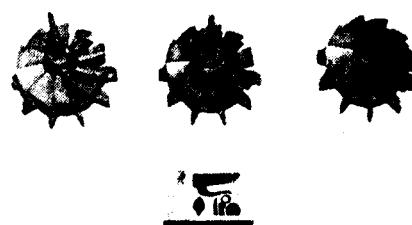


図 11 射出成形によるターボローター

表 8 特許に見られるバインダー類

| 特許 | 実施例にみられるバインダー |
|------------------|--|
| G.P. 680250 | 人工シェラック樹脂、アスファルト、木材タール油 |
| U.S.P. 2434271 | エチルセルロース、ポリスチレン、ワックス、松根油、アビエチレン酸 |
| U.S.P. 2446872 | エチルセルロース、メチルメタクリレート、ポリスチレン、ビニルレジン+シェラック |
| U.S.P. 2593943 | ポリブテン、フッ素及び塩素化ポリエチレン |
| U.S.P. 2593507 | ポリブテン、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ワックス |
| B.P. 671371 | ポリスチレン、軽油、水素化ビーナツオイル、ビーワックス、真空オイル |
| B.P. 779242 | エボキシ、ベークライト、アラルダイト |
| U.S.P. 3125618 | メチルメタクリレート、トリエチレングリコール、ブチルカルビトールアセテート |
| U.S.P. 3285875 | エボレン(ポリエチレン、カルボワックス類) |
| U.S.P. 3297805 | ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレングリコール |
| 日特公昭 36-7883 | スチレン-ブタジエン共重合体、ステアリン酸ジエチルフタレート |
| 日特公昭 36-13913 | 熱硬化性樹脂+熱可塑性レジン |
| 日特公昭 51-29170 | アタックチックポリブロビレン、ワックス、ステアリン酸、フタール酸エステル |
| 特公開昭 55-23097 | 可塑化ポリスチレン、ステアリン酸、ワックス油、チタネート |
| 特公開昭 54-95617 | ポリスチレン、植物油、鉛油 |
| 特公開昭 55-113510 | ポリスチレン、ポリブロビレン、シラン、ジエチルフタレート、ステアリン酸 |
| 特公開昭 55-113511 | ポリスチレン、APP、ポリエチレン、シラン、ジエチルフタレート、ステアリン酸 |
| U.S.P. 3926659 | 135°F バラフィン、195°F バラフィン |
| 特公開昭 55-75969~75 | ポリスチレン、ポリブロビレン |
| 特公開昭 49-21406 | 塩化エリオレフィンゴム、フタール酸エステル |

①粉体の種類、粒度分布、平均粒子径、粒子の形状、比表面積を測定し、何%のバインダー類を添加するか、どんな種類を使うかを考える。

②バインダー類添加量の内で可塑剤と滑剤の占める割合を何%にするか。

③加熱混合するので、バインダー類の粉体へのぬれ性、融点、軟化点を考えて選択する。

④バインダー、可塑剤、滑剤の種類と、添加量が決まつたら、図 12 のようなラボプラストミルの中で温度を決めて、加熱混合すると、図 13 に示すような混合物(成形材料)の温度-トルク曲線が得られる。図 13 a は微粒子で形状が球状でなく、ぬれの悪い粉体の時、b は普通の粉体であり、c は 1 次粒子が微粒子で 2 次粒子を作っているものである。

⑤加熱混合した成形材料は実際には図 14 に示すような射出成形機にスパイラルフロー長金型を付けて、温度、圧力を変化させて、スパイラルフロー長を測定する。配合物⁴⁾を測定した値を図 15 に示す。非常に複雑な形状(図 11 のターボチャージャーローター)のものは約 20 cm 以上必要であり、簡単な形状のものは 6~10 cm くらいで十分である。

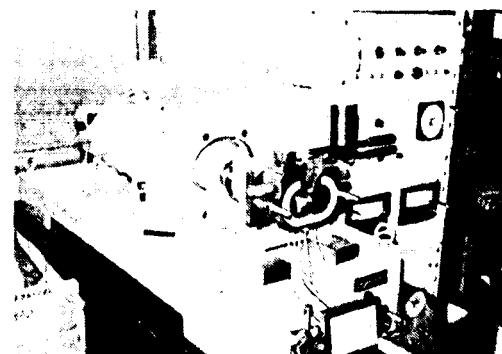


図 12 ラボプラストミル(加熱混練テスト機)

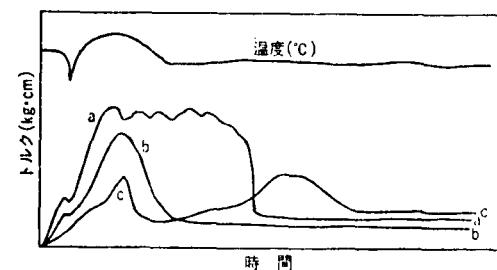


図 13 ラボプラストミル中の混合物の時間-トルク曲線

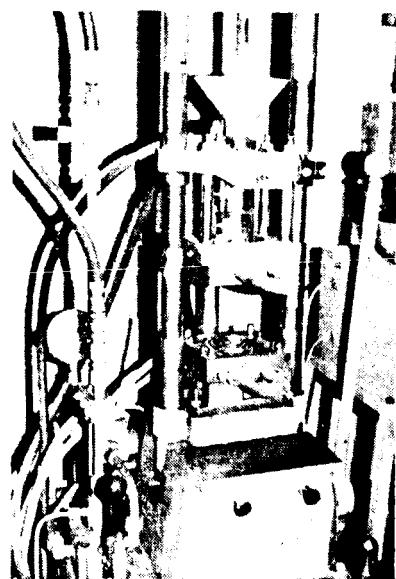


図 14 射出成形機（スパイラル
フロー長金型取付）

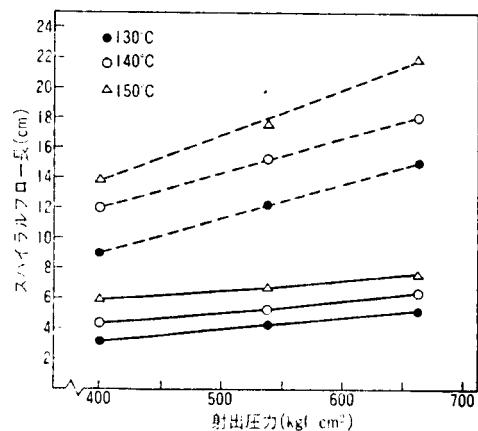


図 15 成形材料の加熱流動性（スパイラル
フロー長）

⑥成形が可能ならば、次にいかに短時間でバインダー類を分解揮発させるかを考える。一つの目安として熱天秤によるバインダー類の熱分解曲線が参考となる。空気中での分解を図 16 に、 N_2 ガス中の分解を図 17 に示す。実際には図 18 に示すような脱バインダー炉で行う。

⑦脱バインダーした成形品は通常の焼結方法

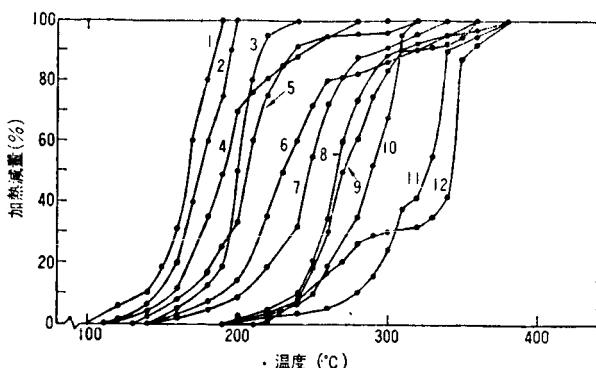


図 16 バインダー、溶剤、可塑剤の熱分解曲線
(2°C/min, 空気中雰囲気)

1: D.E.P., 2: D.B.P., 3: D.O.P., 4: ステアリン酸,
5: パラフィンワックス (66°), 6: APP (低分子), 7:
APP (高分子), 8: メタクリル共重合体, 9: ステレン
オリゴマー, 10: ポリスチレン, 11: 高密度ポリエチレ
ン, 12: EVA

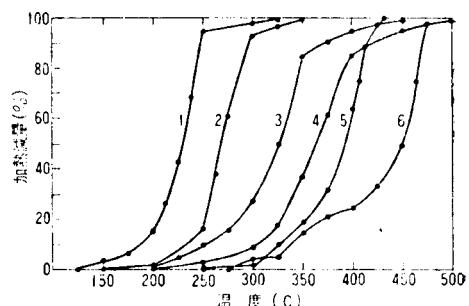


図 17 バインダー、溶剤、可塑剤の熱分解曲線
(3°C/min, N_2 中雰囲気)

1: D.E.P., 2: ステアリン酸, 3: メタク
リル共重合体, 4: アクリル-メタクリル共
重合体, 5: ポリスチレン, 6: EVA



図 18 脱バインダー炉

で製品化される。

⑧実際の成形に当たっては①～⑦以外に成形機のタイプ、大きさ、金型設計、など重要な点がある。図15に記されたバインダー類を使用して図19に示すようなコマ型を射出成形で作ったものと、顆粒を使ってプレス成形で作った板状のものの比較を表9に示す¹¹。非酸化物(塗化ケイ素)のバインダー類の組み合わせによる成形性、脱バインダー(脱脂性)の比較を表10に示す¹²。種々のバインダー類の利用を検討しているが、その中の一つにアクリル酸(又はメタクリル酸)とメタクリル酸イソブチルとアクリル酸ブチルの三元共重合体を主体とし、補助的にポリスチレン、エチレン-酢酸ビ

ニル共重合体、ポリメチルメタクリレート、ステレン-メタクリル樹脂、ポリプロピレンを加えたバインダーに成形性、脱バインダー性を考慮して、ステアリン酸及びそのエステル、炭化水素ワックス、フタル酸系可塑剤、低融点の油脂を適量に配合したものを使用して、アルミナ微粉体(AL-160 SG)で図19のコマ型を成形し、脱バインダー(24～26時間)し、焼結させ、ほぼ理論密度と同じ値が得られた。非酸化物に対しても、非酸化雰囲気中で(28時間くらい)脱バインダーし、焼結させ理論密度の97～98%が得られた¹³。

文 献

- 1) 素木洋一、"セラミック製造プロセス", No. 1～3, 技報堂(1978).
- 2) 深田義、工業材料, 27 [6] 45 (1979).
- 3) 尾崎義治、高分子, 27, 410 (1978).
- 4) 斎藤勝義、未発表。
- 5) 河波利夫、第12回高温材料技術講習会テキスト、工業協会(1981) p. 21.
- 6) 大塚亮治、他、協協, 89, 311 (1981).
- 7) 大塚亮治、第12回高温材料技術講習会テキスト、工業協会(1981) p. 43.
- 8) 大塚亮治、"ファインセラミックスの最新技術", シーエムシー社(1982) p. 114.
- 9) 福浦雄飛、他、セラミックス, 16, 273 (1981).
- 10) 鳥居道寛、粉体および粉末冶金, 28 [3] 1 (1981).
- 11) 北克彦、他、公開特昭55-113665.
- 12) 大西孝志、他、公開特昭55-37474.
- 13) 酒井公式、他、公開特昭55-127449.
- 14) 中川善兵衛、他、セラミックス, 10, 34 (1975).
- 15) 斎藤和美、他、工業材料, 24, 81 (1976).
- 16) 斎藤和美、第12回高温材料技術講習会テキスト、工業協会(1981) p. 55.
- 17) 斎藤和美、"ファインセラミックスの最新技術", シーエムシー社(1982) p. 101.
- 18) 斎藤勝義、日本接着協会誌, 17 [3] 7 (1981).
- 19) 斎藤勝義、他、特許申請中。

著者紹介

斎藤 勝義(さいとう かつよし)
昭和10年静岡に生まる。同33年同志社大学工学部卒業。同36年京都市工業試験場に入り現在に至る。同55年「セラミックの射出成形の実用化研究」にて市村賞受賞。同55年「機器による接着に関する研究」にて日本接着協会技術賞受賞。

図19 コマ型

表9 電子材料のプレス成形と射出成形の比較

| 材 料 | 誘電体 | フェライト |
|-------|--|---|
| プレス成形 | 顆粒を用いた粉末成形①(3t/cm ³)によるグリーン成形体密度 | 2.79 g/cm ³ 3.27 g/cm ³ |
| 焼結密度 | 4.47 | 4.87 |
| 射出成形 | 射出成形②によるグリーン成形体の密度 | 2.92 3.33 |
| 焼結密度 | 4.48 | 4.85 |

① バインダー量約3%

② バインダー量約15%，射出圧力660 kg/cm²，射出温度180°C

表10 非酸化物(SiC, Si₃N₄)の射出成形用バインダーの比較

| 特 性 | 射出成形性 | 離型性 | 脱バインダー性 | 脱バインダー可能な限り | そ の 他 |
|-------------------|-------|-------|---------|-------------|----------------|
| ポリエチレン-APP系 | 良 好 | 良 好 | 悪 い | 5～7 t (mm) | 肉厚部と肉薄部にクラック発生 |
| ポリスチレン-ポリエチレン-植物油 | 良 好 | 比較的良好 | 良 好 | 10 t (mm) | |
| アクリル-ポリスチレン-EVA | 良 好 | 悪 い | 良 好 | 15 t (mm) | 肉厚部と肉薄部にクラック発生 |
| ポリスチレン-アクリル*-EVA | 良 好 | 良 好 | 良 好 | 20 t (mm) | |
| パラフィンワックス-EVA | 良 好 | 普 通 | 良 好 | 25 t (mm) | |
| パラフィンワックス | 悪 い | 悪 い | 優 秀 | 30 t (mm) | |

* 特殊グレードゴム状, $T_g = -5^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$